

Rec'd PCT

09 FEB 2005

PCT/JP03/10111

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 8月 9日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-233617  
[ST. 10/C]: [JP2002-233617]

出 願 人  
Applicant(s): イーメックス株式会社

REC'D 26 SEP 2003

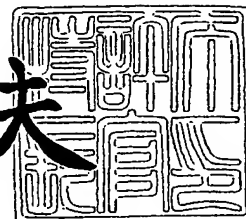
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P000608EM

【提出日】 平成14年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町 5 番 1 6 - 6 0 8 号 イーメックス  
株式会社内

    【氏名】 座間 哲司

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町 5 番 1 6 - 6 0 8 号 イーメックス  
株式会社内

    【氏名】 原 進

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町 5 番 1 6 - 6 0 8 号 イーメックス  
株式会社内

    【氏名】 瀬和 信吾

【特許出願人】

    【識別番号】 302014860

    【氏名又は名称】 イーメックス株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100104581

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 宮崎 伊章

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 049456

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性高分子の製造方法及び導電性高分子成形品並びに電解伸縮方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシ基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも 1 つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法。

【請求項 2】 前記導電性高分子が分子鎖にピロール及び／またはピロール誘導体を含む請求項 1 に記載の導電性高分子の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品。

【請求項 4】 請求項 3 の導電性高分子成形品を電解液中で電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法。

【請求項 5】 前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む請求項 4 に記載の電解伸縮方法。

【請求項 6】 前記電解液中に塩化ナトリウムを含む請求項 4 に記載の電解伸縮方法。

【請求項 7】 導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高分子層が請求項 3 に記載の導電性高分子を含む積層体。

【請求項 8】 電気化学的酸化還元によって伸縮する膜状の導電性高分子成形品において、導電性高分子の伸縮率が膜面方向に 5 % 以上である膜状の導電性高分子成形品。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

伸縮率及び／または特定時間あたりの変位率に優れた導電性高分子の製造方法、その導電性高分子を用いた導電性高分子成形品及びその導電性高分子を用いた積層体並びに導電性高分子成形品及び積層体についての伸縮率の優れた電解伸縮方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

ポリピロールなどの導電性高分子は、電気化学的な酸化還元によって伸縮あるいは変形する現象である電解伸縮を発現することが知られている。この導電性高分子の電解伸縮は、人工筋肉、ロボットアーム、義手やアクチュエータ等の用途として応用が期待され、近年注目されている。このような導電性高分子の製造方法としては、電解重合法により製造されるのが一般的である。電解重合方法としては、通常は、電解液中にピロール等のモノマー成分を加え、この電解液中に作用電極及び対向電極を設置して、両電極に電圧を印加することで導電性高分子を作用電極に形成させる方法が行われる。

**【0003】**

電解重合により得られた導電性高分子は、膜状に成形された導電性高分子に電圧を印加することにより伸縮または変位をさせることができる。このような伸縮等をする導電性高分子は、人工筋肉等の用途に導電性高分子単独膜でも用いることができ、また、特開平11-169393及び特開平11-169394に提案されている固体電解質形成体の両側にポリアニリン膜が形成されている人工筋肉を用いることも可能である。

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

しかし、実用的用途である人工筋肉、ロボットアーム、義手等は、作動させた際に伸縮若しくは変位の1回が1つの動作となるのが通常で、十分な動作を行うためには、大きな伸縮若しくは変位をすることが要求される。このような実用的用

途に導電性高分子を用いた場合には、従来の電解伸縮可能な導電性高分子では、電解伸縮による伸張と収縮とのサイクル（酸化還元サイクル）を行うことにより得られる伸縮量が、酸化還元サイクルの 1 回当たりの電解伸縮による伸縮量若しくは変位量が十分ではない。したがって、実用的用途である人工筋肉、ロボットアーム、義手等に導電性高分子を用いるためには、電解伸縮をさせた場合に、より大きな伸縮量若しくは変位量を 1 酸化還元サイクルで得られることが必要である。例えば、ドーパントとして p-トルエンスルホン酸ナトリウムを含む導電性高分子のような従来の導電性高分子は、1 回の酸化還元サイクル当たりの伸縮率が小さく、伸縮もしくは変位の量が小さい用途のアクチュエータ等に用いることができるが、導電性高分子を、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮若しくは変位の量が大きい用途である人工筋肉等に用いるには、導電性高分子の酸化還元サイクルの 1 回当たりの伸縮率をさらに向上させる必要がある。

#### 【0005】

また、人工筋肉等への応用などの実用性をさらに高めるに、導電性高分子に電圧を印加させるなどの伸縮または変位を生じさせるための命令から実際に伸縮または変位が生じるまでの時間が短いこと、つまり、特定時間あたりの変位率が大いことが、可能あるならば望ましい。つまり、従来の導電性高分子を、実用的用途に用いるには、導電性高分子の 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を向上させることに加えて、導電性高分子に電圧を印加してから特定の時間における元の導電性高分子成形品の元の長さに対する伸縮長若しくは変位長の比、つまり特定時間あたりの変位率を向上させることが可能であるならば、実用性をさらに高めるために望ましい。

#### 【0006】

本発明の目的は、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率が優れた導電性高分子の製造方法、その導電性高分子成形品及びその導電性高分子を用いた積層体、並びに、導電性高分子成形品及び積層体の電解伸縮方法を提供することである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電

解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法及びこの製造方法により得られた膜状の導電性高分子成形品を用いることにより、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率向上をさせることができることを見出し、本発明に至った。また、前記製造方法により得られた膜状の導電性高分子成形品は、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が優れているのみならず、特定時間あたりの変位率が良好であることをも見出した。

#### 【0008】

また、本発明者らは、前記製造方法により得られた導電性高分子成形品を、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液中で、電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法を行うことにより、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率向上をさせることができることを見出した。

#### 【0009】

また、本発明者らは、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子層である積層体を用いることにより、積層体としての1酸化還元サイクル当たりの伸縮率向上をさせることができることを見出した。

#### 【0010】

**【発明の実施の形態】**

本発明は、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法である。

**【0011】****(電解重合法)**

本発明の導電性高分子の製造方法に用いられる電解重合法は、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含み、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンをさらに含む電解液を用いた電解重合法である。

**【0012】****(電解液)**

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液には、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含まれる。これらの溶媒を2種以上併用することもできる。

**【0013】**

前記有機化合物としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサソラン（以上、エーテル結合を含む有機化合物）、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸-t-ブチル、1, 2-ジアセトキシエタン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、安息香酸エチル（以上、エステル結合を含む有機化合物）、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート（以上、カーボネート結合を



含む有機化合物)、エチレングリコール、ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-オクタデカノール(以上、ヒドロキシル基を含む有機化合物)、ニトロメタン(以上、ニトロ基を含む有機化合物)、スルホラン、ジメチルスルホン(以上、スルホン基を含む有機化合物)を例示することができる。なお、ヒドロキシル基を含む有機化合物は、特に限定されるものではないが、多価アルコール及び炭素数4以上の1価アルコールであることが、伸縮率が良いために好ましい。なお、前記有機化合物は、前記の例示以外にも、分子中にエーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち、2つ以上の結合あるいは官能基を任意の組合わせで含む有機化合物であってもよい。

#### 【0014】

前記有機化合物は、前記有機化合物を2種以上混合して電解液の溶媒に用いる場合には、エーテル結合を含む有機化合物、エステル結合を含む有機化合物、カーボネート結合を含む有機化合物、ヒドロキシル基を含む有機化合物、ニトロ基を含む有機化合物、スルホン基を含む有機化合物のうち、伸張に優れた有機化合物と収縮に優れた有機化合物とを組合わせて、電解重合により得られた導電性高分子の1酸化還元サイクル当たりの伸縮率の向上を図ることもできる。

#### 【0015】

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液には、電解重合される有機化合物(例えば、ピロール)およびトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む。この電解液を用いて電解重合を行うことにより、電解伸縮において1酸化還元サイクル当たりの伸縮率及び/または特定時間あたりの変位率が優れた導電性高分子を得ることができる。上記電解重合により、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンが導電性高分子に取り込まれることになる。

#### 【0016】

前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び/または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、電解液中の含有量が特に限定されるものではない

が、電解液中に 0.1～30 重量%含まれるのが好ましく、1～15 重量%含まれるのがより好ましい。

#### 【0017】

トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、化学式  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  で表される化合物である。また、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素等の中心原子に複数のフッ素原子が結合をした構造を有している。中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンとしては、特に限定されるものではないが、テトラフルオロホウ酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ )、ヘキサフルオロリン酸イオン ( $\text{PF}_6^-$ )、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン ( $\text{SbF}_6^-$ )、及びヘキサフルオロヒ酸イオン ( $\text{AsF}_6^-$ ) を例示することができる。なかでも、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$  及び  $\text{PF}_6^-$  が人体等に対する安全性を考慮すると好ましく、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  及び  $\text{BF}_4^-$  がより好ましい。前記の中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、1 種類のアニオンを用いても良く、複数種のアニオンを同時に用いても良く、さらには、トリフルオロメタンスルホン酸イオンと複数種の中心原子に対しフッ素原子を複数含むアニオンとを同時に用いても良い。

#### 【0018】

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液には、前記有機化合物溶媒と前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンとの溶液中に、導電性高分子の単量体を含み、さらにポリエチレングリコールやポリアクリルアミドなどの公知のその他の添加剤を含むこともできる。

#### 【0019】

本発明の導電性高分子の製造方法において用いられる電解重合法は、導電性樹脂単量体の電解重合として、公知の電解重合方法を用いることが可能であり、定電位法、定電流法及び電気掃引法のいずれをも用いることができる。例えば、前記電解重合は、電流密度  $0.01 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 、反応温度  $-70 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは電流密度  $0.1 \sim 2 \text{ mA/cm}^2$ 、反応温度  $0 \sim 40^\circ\text{C}$  の条件下で行うことができる。

## 【0020】

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液に含まれる導電性高分子の単量体としては、電解重合による酸化により高分子化して導電性を示す化合物であれば特に限定されるものではなく、例えばピロール、チオフェン、イソチアナフテン等の複素五員環式化合物及びそのアルキル基、オキシアルキル基等の誘導体が挙げられる。その中でもピロール、チオフェン等の複素五員環式化合物及びその誘導体が好ましく、特にピロール及び／またはピロール誘導体を含む導電性高分子であることが、製造が容易であり、導電性高分子として安定であるために好ましい。また、上記モノマーは2種以上併用することができる。

## 【0021】

本発明の導電性高分子の製造方法により製造される導電性高分子は、伸縮性を有していれば、特に限定されるものではなく、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンフィルムなど用いることができるが、分子鎖にピロール及び／またはピロール誘導体を含む導電性高分子であることが、製造が容易であり、導電性高分子として安定であるだけでなく、電解伸縮性能に優れているために好ましい。前記導電性高分子は、電解液に含まれていたトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを、ドーパントとして含むために、電解伸縮において優れた1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を示し、特定時間あたりの変位率をも示すものと考えられる。

## 【0022】

(成形品)

また、本発明は、上記の製造方法により得られた導電性高分子を所望の形状とした、導電性高分子成形品でもある。つまり、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にト

リフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品である。前記導電性樹脂成形品は、その形状が特に限定されるものではなく、膜状、管状、筒状、角柱及び繊維状等の形状であってもよいが、前記導電性高分子が電解重合時に作用電極に析出することから、膜状であることが好ましい。

#### 【0023】

特に、ドーパントとして、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを導電性高分子中に含むことにより、本発明の導電性高分子成形品は、膜状とした場合、従来の導電性高分子の電解伸縮がその伸縮率が面方向で1酸化還元サイクル当たり1%程度までしか得られていなかったのに対して、1酸化還元サイクル当たり3%以上の優れた伸縮率を示すことが可能となった。

#### 【0024】

##### (積層体)

本発明は、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であり、前記導電性高分子層に上記の導電性高分子を含む積層体でもある。つまり、本発明は、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高分子層に、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を含む積層体である。積層体に前記導電性高分子層と前記固体電解質層を含むことにより、前記固体電解質層中の電解質が前記導電性高分子層に供給されることにより、電解伸縮時に大きな1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を発現することができる。前記積層体中の前記導電性高分子層と固体電解質層とは、直接接していることが好ましいが、前記固体電解質中の電解質

を前記導電性高分子に移動させることができるのであれば、他の層を間に介していても良い。

#### 【0025】

前記固体電解質は、前記固体電解質は、特に限定されるものではないが、積層体の変位をすることでアクチュエータとして大きな駆動することによりイオン交換樹脂であることが好ましい。前記イオン交換樹脂としては、公知のイオン交換樹脂を使用することが可能であり、例えば、商品名「Nafion」（パーフルオロスルホン酸樹脂、DuPont社製）を使用することができる。

#### 【0026】

（電解伸縮方法）

また、本発明は、上記の導電性高分子成形品を電解液中で、電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法でもある。上記の導電性高分子成形品を電解伸縮させることにより、1酸化還元サイクル当たりの優れた伸縮率を得ることができる。さらに、上記の導電性樹脂成形品を伸縮させる電解伸縮方法は、優れた特定時間あたりの変位率をも得ることができる。前記導電性高分子成形品の電解伸縮が行われる電解液である動作電解液は、特に限定されるものではないが、主溶媒が水であり電解質を含むものを用いることが、濃度調製が容易であるために好ましい。

#### 【0027】

本発明の電解伸縮方法について、前記電解液をトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を動作電解質として含む電解液とすることができる。つまり、本発明は、前記導電性高分子成形品が、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造

方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品であることにより、電解伸縮時に優れた 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を示し、さらには優れた特定時間あたりの変位率を示すのである。更に、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を動作電解質として含む電解液の中で前記導電性高分子成形品を電解伸縮させることにより、前記導電性高分子成形品は、1 酸化還元サイクル当たりについてさらに大きな伸縮率を示すことが可能となる。

#### 【0028】

前記導電性高分子成形品を伸縮させるために、外部環境である電解液に動作電解質として含まれるトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、上述の導電性高分子の製造法についての説明でのトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンと同様である。トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、化学式  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  で表される化合物である。また、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素等の原子に中心原子の複数のフッ素原子が結合をした構造を有したイオンである。また、炭素数 3 以下のスルホン酸塩は、炭素数が 3 以下であるスルホン酸の塩であれば特に限定されず、例えばメタンスルホン酸ナトリウム、エタンスルホン酸ナトリウムを用いることができる。

#### 【0029】

また、本発明は、上記の導電性高分子成形品を電解液中で電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法でもあって、前記電解液が塩化ナトリウムを主な電解質として含む水溶液である電解伸縮方法であってもよい。前記電解液は、生体成分に含まれる電解質である塩化ナトリウムを主として含むことにより、生体内の体液と前記電解液との互換が容易である状態で動作をさせることが可能である。

#### 【0030】

(用途)

本発明の本発明の導電性樹脂成形品及び積層体は、人工筋肉、ロボットアームや義手に好適に使用することができる。また、マイクロサージェリー技術におけるピンセット、ハサミ、鉗子、スネア、レーザメス、スパチュラ、クリップなどの医療器具、検査や補修等を行う各種センサー若しくは補修用工具など、健康器具、湿度計、湿度計コントロール装置、ソフトマニピュレーター、水中バルブ、ソフト運搬装置などの工業用機器、金魚などの水中モビル、または動く釣り餌や推進ヒレなどのホビー用品などの水中で用いられる物品についても、本発明の導電性樹脂成形品及び積層体を好適に使用することができる。

#### 【0031】

つまり、本発明の導電性樹脂成形品及び積層体を上記の人工筋肉、ロボットアームや義手に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性樹脂を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性樹脂層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた人工筋肉、ロボットアーム及び義手とすることができる。

#### 【0032】

本発明の導電性樹脂成形品及び積層体を上記の医療器具に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性樹脂を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性樹脂層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いたピンセット、ハサミ

、鉗子、スネア、レーザメス、スパチュラ、クリップを含む医療器具とすることができる。

#### 【0033】

また、本発明の導電性樹脂成形品及び積層体を上記のセンサーや補修用工具に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性樹脂を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性樹脂層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた検査や補修を含むセンサー及び補修用工具とすることができる。

#### 【0034】

本発明の導電性樹脂成形品及び積層体を上記の工業用機器に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性樹脂を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性樹脂層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた健康器具、湿度計、湿度計コントロール装置、ソフトマニピュレーター、水中バルブ、ソフト運搬装置を含む工業用機器とすることができる。

#### 【0035】

また、本発明の導電性樹脂成形品及び積層体を上記の水中で用いられる物品に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、



エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシ基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性樹脂を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性樹脂層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた水中モーター、または動く釣り餌や推進ヒレを含むホビー用品を含む水中で用いられる物品とすることができる。

### 【0036】

#### 【実施例】

以下に、本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明は以下に限定されるものではない。

### 【0037】

#### (実施例1)

表1に記載されたモノマー及びドーパントイオンの塩を表1に記載の溶媒に公知の攪拌方法により溶解し、モノマーを0.25mol/lとして、かつドーパント塩を表1の濃度として含む電解液を調製した。この電解液に作用電極としてITOガラス電極を用い、対向電極としてPt電極を用いて、表1に記載の重合電流密度の定電流法により電解重合を行い、表1に記載の導電率及び膜厚を有する実施例1の膜状の導電性高分子成形品を得た。

### 【0038】

#### (実施例2～37)

表1～5の電解重合条件で行ったこと以外は実施例1と同様の方法により、各実施例の膜状の導電性高分子成形品を得た。なお、実施例15において、モノマーはピロールと3-メチルチオフェンの混合比は、1/1 (mol/mol) であった。

### 【0039】

#### (比較例1～4)

表5の電解重合条件で行ったこと以外は実施例1と同様の方法により、比較例

1 ～ 4 の膜状の導電性高分子成形品を得た。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

表 1

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
電解条件	モノマー (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール
	ドーバント塩A (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ドーバント塩B (mol/l)								0.5
	ドーバント塩C (mol/l)								
	ドーバント塩D (mol/l)								
	ドーバント塩E (mol/l)								
膜物性	溶媒	PC	PC	PC	EC/PC=1/2	EC/PC=1/2	$\gamma$ -BL	EC/PC=1/2	EC/PC=1/2
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	1	1	1	1	0.2	1
	導電率 (S/cm)	29	29	29	43	43	20	9	34
電解 伸縮	膜厚 ( $\mu$ m)	50	50	50	36	36	51	57	36
	動作電解質	NaPF <sub>6</sub>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Na	NaBF <sub>4</sub>	NaPF <sub>6</sub>	LiAsF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>
	伸縮率 (%)	6.3	5.2	5.0	8.7	7.4	6.9	8.8	8.1

【0041】

【表2】

表 2

		実施例									
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	
電 解 重 合条件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール + 3-メチルチ オフェン	ビロール	ビロール	ビロール	
	ドーパント塩A (mol/l)							0.5			
	ドーパント塩B (mol/l)										
	ドーパント塩C (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5		0.5	1.0	
	ドーパント塩D (mol/l)					0.5					
	ドーパント塩E (mol/l)										
	溶媒	EC/PC=1/2	MO	DEC	DMC	EC/PC=1/2	PC	EC/PC=1/2	DME	DME	
膜物性	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	1	1	1	1	1	1	0.2	1	0.2	
	導電率 (S/cm)	17	13	28	13	13	22	29	40	34	
	膜厚 (μm)	68	90	34	26	126	46	50	34	53	
	動作電解質	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaCl	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	
電解 伸縮	伸縮率 (%)	7.8	5.0	8.5	7.5	5.1	5.3	3.1	10.1	10.3	

【 0 0 4 2 】

【表3】

表3		実施例									
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
電解重合条件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール
	ドーバント塩A (mol/l)										
	ドーバント塩B (mol/l)										
	ドーバント塩C (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
	ドーバント塩D (mol/l)										
	ドーバント塩E (mol/l)										
膜物性	溶媒	THF	AcEt	Ac·n-Bt	Ac·t-Bt	EG	PEG/PC=4/1	SF	DO	DAE	NM
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	導電率 (S/cm)	2.4	34	50	59	17	83	11	121	63	0.2
	膜厚 (μm)	91	50	35	14	47	49	42	13	26	112
電解伸縮	動作電解質	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>
	伸縮率 (%)	7.3	8.4	9.2	10.2	5.7	8.6	8.0	9.1	9.6	6.2

【 0 0 4 3 】

【表 4】

表 4

		実施例								比較例	
		28	29	30	31	32	33	34	35	1	2
電解 条件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール
	ドーパント塩 A (mol/l)				0.1	0.5	1.0	0.5			
	ドーパント塩 B (mol/l)										
	ドーパント塩 C (mol/l)	0.5	0.5	0.5					0.5		
	ドーパント塩 D (mol/l)										
	ドーパント塩 E (mol/l)									0.5	0.5
膜物性	溶媒	HxOH	OtOH	EC/PC =1/2	EC/PC =1/1	EC/PC =1/1	EC/PC =1/1	EC/PC =1/2	DME	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	1	1	1	1	1	1	1
	導電率 (S/cm)	50	69	29	42	10	33	29	40	42	42
	膜厚 (μm)	31	19	50	32	94	23	50	34	36	36
電解 伸縮	動作電解質	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	TEAPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	NaPF <sub>6</sub>	EtSO <sub>3</sub> Na	LiAsF <sub>6</sub>	NaCl	NaPF <sub>6</sub>
	伸縮率 (%)	9.1	10.3	6.7	7.6	8.3	8.9	6.4	9.0	1.3	1.7



【0044】

【表5】

表5

		実施例		比較例	
		36	37	3	4
電解重合条件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール
	ドーパント塩 A (mol/l)	0.5	0.5		
	ドーパント塩 B (mol/l)				
	ドーパント塩 C (mol/l)				
	ドーパント塩 D (mol/l)				
	ドーパント塩 E (mol/l)			0.5	0.5
膜物性	溶媒	EC/PC=1/2	EC/PC=1/2	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	1	1	1
	導電率 (S/cm)	29	43	42	42
	膜厚 (μm)	50	36	36	36
電解伸縮	動作電解質	NaCl	NaPF <sub>6</sub>	NaCl	NaPF <sub>6</sub>
	特定時間当たりの変位率 (%/20秒)	1.7	3.9	0.4	0.4

【0045】

なお、表1～5において、ドーパント塩の種類及び溶媒欄の略号は以下のとおりである。

ドーパント塩A: TBACF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩B:  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  (トリフルオロメタンスルホン酸リチウム)

ドーパント塩C:  $\text{TBABF}_4$  (テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩D:  $\text{TBAPF}_6$  (ヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩E: p-トルエンスルホン酸ナトリウム

溶媒;

PC: プロピレンカーボネート

EC: エチレンカーボネート

$\gamma$ -BL:  $\gamma$ -ブチロラクトン

MO: 3-メチル-2-オキサゾリジノン

DEC: ジエチルカーボネート

DMC: ジメチルカーボネート

DME: ジメトキシエタン

THF: テトラヒドロフラン

AcEt: 酢酸エチル

Ac-n-Bt: 酢酸n-ブチル

Ac-t-Bt: 酢酸-t-ブチル

EG: エチレングリコール

PEG: ポリエチレングリコール (分子量: 200)

SF: スルホラン

DO: 1, 4-ジオキサン

DAE: 1, 2-ジアセトキシエタン

NM: ニトロメタン

HxOH: 1-ヘキサノール

OtOH: 1-オクタノール

#### 【0046】

また、表1～5において、混合溶媒を用いている場合には、例えば、EC/P  
C=1/2とはエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの重量比が1  
: 2である溶媒を示す。

#### 【0047】

(評価)

実施例 1～3 4 並びに比較例 1 及び 2 で得られた膜状の導電性高分子成形品を、表 1～4 に記載された動作電解質を  $1\text{mol/l}$  となるように水に溶解した電解液中に保持して下記の方法により 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を測定した。その結果を表 1～4 に示す。また、実施例 3 5 及び 3 6、並びに、比較例 3 及び 4 で得られた膜状の導電性高分子成形品について、特定時間あたりの変位率を測定した。特定時間あたりの変位率の結果を表 5 に示す。なお表 1～5 の導電率は、公知の方法により測定した。

#### 【0048】

〔伸縮率〕

実施例 1～3 4 並びに比較例 1 及び 2 で得られた膜状の導電性高分子成形品を長さ  $15\text{mm}$ 、幅  $2\text{mm}$  の動作電極とし、白金プレートを対向電極とし、それぞれ電極の端部に、動作電極を前記電解液中に保持し、リードを介して電源と接続して、電位 ( $-0.9 \sim +0.7\text{V}$  v. s.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) を 1 サイクル印加して変位量 (変位した長さ) を測定した。動作電極が 1 サイクルの印加 (1 酸化還元サイクル) で伸長と収縮とをすることにより得られた変位の差を、動作電極の元の長さで割ることにより、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を求めた。なお、動作電解質の  $\text{TEAPF}_6$  とは、テトラフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム塩であり、 $\text{EtSO}_3\text{Na}$  とはエタンスルホン酸ナトリウムを表す。

#### 【0049】

〔特定時間あたりの変位率〕

実施例 3 5 及び 3 6、並びに、比較例 3 及び 4 で得られた膜状の導電性高分子成形品を長さ  $15\text{mm}$ 、幅  $2\text{mm}$  の動作電極とし、白金プレートを対向電極とし、それぞれ電極の端部に、動作電極を前記電解液中に保持し、リードを介して電源と接続して、電位 ( $+0.9\text{V}$  v. s.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  または  $-0.9\text{V}$  v. s.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) を印加して、印加開始から 20 秒後の変位量 (変位した長さ) を測定した。印加開始から 20 秒後の変位量を電位を印加する前の動作電極の長さで割ることにより、特定時間当たりの伸縮率を求めた。

#### 【0050】

## (結果)

実施例 15 の導電性高分子成形品は、トリフルオロメタンスルホン酸イオンをドーパントアニオンとし、溶媒がエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒（1：2）である電解液を用いた電解重合法による導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子成形品である。比較例 1 の導電性高分子成形品は、電解液の溶媒が水であり、従来のドーパントである p-トルエンスルホン酸イオンを含む電解液で電解重合された導電性高分子成形品である。実施例 15 の導電性高分子成形品を、従来の作動環境である塩化ナトリウムを動作電解質として電解伸縮をさせると、表 2 に示すとおり、伸縮率 3.1% であった。これに対し、比較例 1 の導電性高分子成形品を、実施例 15 と同様に、塩化ナトリウムを動作電解質として電解伸縮をさせると表 4 に示すように、伸縮率 1.3% であった。つまり、実施例 15 の導電性高分子成形品は、従来の動作環境である塩化ナトリウム水溶液中であっても、従来のドーパントを含む導電性高分子成形品に比べて、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率が約 2.4 倍である良好な伸縮をすることができた。

## 【0051】

実施例 1～14 及び実施例 16～35 については、導電性高分子成形品がそれぞれ本発明の導電性樹脂の製造方法により得られた導電性樹脂成形品であり、作動環境として、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む電解液中で、1 酸化還元サイクルの電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させた結果、表 1～4 に示すように、伸縮率は 5% 以上であった。これに対し、比較例 2 については、導電性高分子は、電解液の溶媒が水であり、従来のドーパントである p-トルエンスルホン酸イオンを含む電解液で電解重合された導電性高分子成形品であり、作動環境として、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む電解液中で、1 酸化還元サイクルの電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させた結果、表 4 に示すように、伸縮率は 1.7% と低かった。即ち、

本発明の導電性高分子成形品は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液中で電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させることにより、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が従来の約3倍以上である優れた伸縮をした。

#### 【0052】

実施例36及び37についての導電性樹脂成形品は、それぞれ実施例15と実施例4の導電性樹脂成形品に相当する本発明の製造方法により得られた導電性樹脂成形品である。一方、比較例3及び4の導電性樹脂成形品は、それぞれ比較例1及び2に相当する導電性樹脂成形品である。従来の作動環境であるNaCl水溶液中において、比較例3の導電性樹脂成形品が特定時間当たりの伸縮率が0.4%であったのに対し、実施例36の導電性樹脂成形品は、特定時間当たりの伸縮率について1.7%という約4倍の向上を図ることができた。つまり、本発明の導電性樹脂成形品を用いることにより、変位の早い電解伸縮を実現することができる。

#### 【0053】

また、電解伸縮の作動環境にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液とした場合には、比較例4の導電性高分子成形品が特定時間当たりの伸縮率が0.4%であったのに対し、実施例37の導電性樹脂成形品は、特定時間当たりの伸縮率について3.9%という約10倍の向上を図ることができた。したがって、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液中で導電性高分子成形品を電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法を用いることにより、さらに変位の早い電解伸縮を実現することができる。

#### 【0054】

#### 【発明の効果】

本発明の導電性樹脂の製造方法を用いることにより得られた導電性樹脂成形品は、従来の伸縮性を有する導電性樹脂成形品に比べて、優れた1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を電解伸縮時に発現し、変位の命令に対応して従来より大きな動作をするので実用性に優れ、人工筋肉、ロボットアーム、義手やアクチュエータ等の用途として有用である。本発明の導電性樹脂の製造方法により得られた導電性樹脂成形品は、電解伸縮の作動環境にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液中で電解伸縮させることにより、さらに大きな伸縮率を発現することができるので、さらに大きな伸縮を必要とする用途として有用である。

#### 【0055】

さらには、本発明の導電性樹脂成形品は、電解伸縮の作動環境にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液中で、電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させることにより、従来の伸縮性を有する導電性樹脂成形品に比べて約10倍以上の特定時間当たりの伸縮率を発現するので、変位の命令に対して速い応答が要求される用途の駆動部分として使用することも可能である。

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 優れた 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率の導電性高分子の製造方法、その導電性高分子を用いた導電性高分子成形品及びその導電性高分子を用いた積層体、並びに導電性高分子成形品及び積層体の電解伸縮方法を提供する。

**【解決手段】** 電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基及びスルホン基のうち少なくとも 1 つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法、この製造方法により得られた導電性高分子を用いた導電性高分子成形品及び積層体、並びにその導電性高分子成形品及び積層体の電解伸縮方法を用いる。

**【選択図】** なし

特願 2002-233617

出願人履歴情報

識別番号

[302014860]

1. 変更年月日

2002年 3月 6日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府池田市宇保町5番16-608号

氏名

イーメックス株式会社